

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-322886

(43) 公開日 平成11年(1999)11月26日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 0 8 G 18/65

C 0 8 G 18/65

Z

D 0 1 F 6/70

D 0 1 F 6/70

Z

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平10-140000

(22) 出願日 平成10年(1998) 5月21日

(71) 出願人 000003160

東洋紡績株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号

(72) 発明者 増井 敬志

滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡

績株式会社総合研究所内

(72) 発明者 石丸 太

滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡

績株式会社総合研究所内

(54) 【発明の名称】 ポリウレタンおよびその弾性繊維

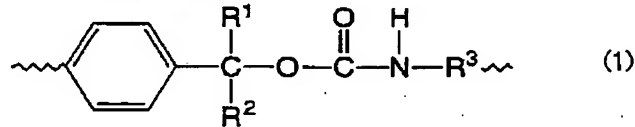
(57) 【要約】

【課題】 熱セット性が高く、かつ弾性回復性に優れたポリウレタン、特にポリウレタン弾性繊維を得ること。

【解決手段】 高分子ポリオール、有機ポリイソシアネート、及び低分子ポリオールとからなる架橋構造を有するポリウレタンであって、かつ、該組成物中のウレタン結合のうち、0.1～50モル%がベンジル性水酸基とイソシアネート基とが反応して得られるウレタン結合とすることにより、熱セット性が高く、かつ弾性回復性に優れたポリウレタン、特にポリウレタン弾性繊維を得ることができる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 高分子ポリオール、有機ポリイソシアネート、及び低分子ポリオールとからなる架橋構造を有するポリウレタンであって、かつ、該ポリウレタン中のウレタン結合のうち、0.1～50モル%が下記一般式 *



(前記一般式(1)中、 R^1 、 R^2 は水素、炭素数6以下の炭化水素基、ハロゲン基から選ばれた基を表し、同一であっても異なってもよい。 R^3 は芳香族イソシアネート、ベンジル性ジイソシアネート、脂肪族イソシアネート、脂環式イソシアネートの残基から選ばれた基を表す。)

【請求項2】 請求項1記載のポリウレタンから製造された弾性繊維。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、弾性回復性に優れ、ある温度を境に熱による構造変化が顕著に異なることを特徴とするポリウレタンに関するものであり、特に該ポリウレタンを弾性繊維分野に用いた場合、該弾性繊維が編み込まれた布帛等において、ある温度以上での熱セット率が高く、かつ、熱セット工程後の弾性回復性も熱セット工程前と同様に優れているポリウレタン弾性繊維に関するものである。詳しくは架橋構造を有し、かつ、全ウレタン結合のうち、0.1～50モル%がベンジル性水酸基とイソシアネート基とが反応して得られるウレタン結合であることを特徴とするポリウレタン組成物、及び、それから得られる弾性繊維に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来よりポリウレタンの製造、特にポリウレタン弾性繊維の製造には、高分子ジオール、有機ジイソシアネート、及び低分子ジオールが用いられることが多いが、これらから製造されるポリウレタンの弾性回復性は必ずしも満足できるものではない。特に弾性繊維分野では、該ポリウレタン弾性繊維が布帛等に編みこまれて熱セット工程を通過した場合、熱セット率は高いという特徴を有するものの、セット後の該ポリウレタン弾性繊維の弾性回復性は満足できるものではなかった。

【0003】また弾性繊維としては、低分子ジオールの代わりに低分子ジアミンを用いたポリウレタンウレアも広く用いられている。ポリウレタンウレアは水素結合能の強いウレア結合を有しているため、耐熱性が高く、熱

* (1) で示されるベンジル性水酸基とイソシアネート基とが反応して得られるウレタン結合であることを特徴とするポリウレタン。

【化1】

セット工程通過後の弾性回復性も熱セット工程前と同様に満足できるレベルであるが、熱セット率が低いという欠点がある。

【0004】すなわち、従来の技術では、熱セット率が高く、かつ、弾性回復性、特に熱セット工程通過後の弾性回復性が優れているという弾性繊維を得ることはできない。これは、このような特性を有するポリウレタンがこれまでに、得られなかったためである。

【0005】一方、ポリウレタンとは趣が異なるが、加硫等により架橋されたゴムは化学結合架橋ゆえに、耐熱性や弾性回復性に優れている。しかしながら、このような化学架橋されたポリマーを成形、特に弾性繊維に成形することは非常に困難であり、熱セットという観点で見るとその熱セット率は非常に低いといえる。

【0006】

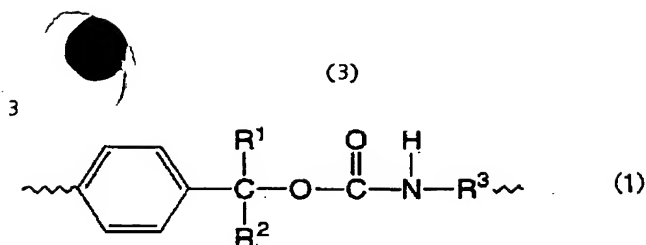
【発明が解決しようとする課題】従って本発明の課題は、高分子ポリオール、有機ポリイソシアネート、低分子ポリオールから、化学架橋されたゴム並みの優れた弾性回復性を有するポリウレタン及び、それから得られるある温度以上での熱セット率が高く、かつ、熱セット工程後の弾性回復性も熱セット工程前と同様に優れているポリウレタン弾性繊維を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】前記課題を解決するため、本発明者らは鋭意研究、検討した結果、遂に本発明を完成するに至った。すなわち本発明は、高分子ポリオール、有機ポリイソシアネート、及び低分子ポリオールとからなる架橋構造を有するポリウレタンであって、かつ、該ポリウレタン中のウレタン結合のうち、0.1～50モル%が下記一般式(1)で示されるベンジル性水酸基とイソシアネート基が反応して得られるウレタン結合であることを特徴とするポリウレタン、および、それから得られるポリウレタン弾性繊維である。

【0008】

【化2】



(前記一般式中、 R^1 、 R^2 は水素、炭素数6以下の炭化水素基、ハロゲン基から選ばれた基を表し、同一であっても異なってもよい。 R^3 は芳香族イソシアネート、ベンジル性ジイソシアネート、脂肪族イソシアネート、脂環式イソシアネートの残基から選ばれた基を表す。)

【0009】本発明に用いられる高分子ポリオールとしては、ポリテトラメチレンエーテルグリコールに代表されるポリエーテルポリオール、ポリブチレンアジベートに代表されるポリエステルポリオール、ポリカプロラクトンポリオール、ポリカプロラク톤のようなポリエステルグリコールとアルキレンカーボネートとの反応物などで例示されるポリエステルポリカーボネートポリオール、エチレンカーボネートをエチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ネオペンチルグリコールなどの多価アルコールと反応させ、次いで得られた反応混合物をアジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸等の有機ジカルボン酸と反応させた物、および1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、2, 2-ジメチル-1, 3-プロパンジオール、1, 8-オクタンジオールなどのようなポリヒドロキシル化合物と、アリールカーボネート、例えばジフェニルカーボネートとのエステル交換反応により得られるポリカーボネートポリオールなどが挙げられる。これらは1種で用いても、2種以上を混合してもさしつかえない。

【0010】また、有機ポリイソシアネートとしては、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、1, 5-ナフタレンジイソシアネート、1, 4-フェニレンジイソシアネート、2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート、m-キシリレンジイソシアネート、p-キシリレンジイソシアネート等のベンジル性ジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート等の脂肪族ジイソシアネート、1, 4-シクロヘキサレンジイソシアネート、4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート等の脂環式ジイソシアネートがあげられる。これらは1種で用いても、2種以上を混合してもさしつかえない。

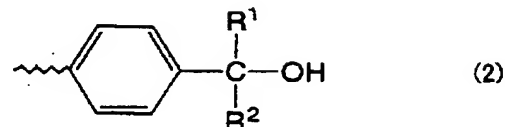
【0011】低分子量ポリオールとしては、下記(条件1)(条件2)を満足する多官能化合物などを用いることができる。

(条件1) 分子内に脂肪族水酸基を2個持つ。

(条件2) 分子内に少なくとも1個の下記一般式(2)で示されるベンジル性水酸基を持つ。

【0012】

【化3】



(前記一般式中、 R^1 、 R^2 は水素、炭素数6以下の炭化水素基、ハロゲン基から選ばれた基を表し、同一であっても異なってもよい。)

【0013】具体的に化合物を挙げるならば、2-[(4-ヒドロキシメチル)ベンジル]オキシ-1, 3-プロパンジオール、2-[(4-ヒドロキシメチル)ベンゾイル]オキシ-1, 3-プロパンジオール、N, N-ビス(2-ヒドロキシエチル)-4-アミノベンジルアルコール等が挙げられる。

【0014】これらの化合物はエチレングリコール、プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、1, 4-ビス(ヒドロキシエトキシ)ベンゼン、1, 3-ビス(ヒドロキシエトキシ)ベンゼン、1, 2-ビス(ヒドロキシエトキシ)ベンゼン、シクロヘキサジメタノール、ビス(2-ヒドロキシエチル)テレフタレート、ビス(2-ヒドロキシエチル)イソフタレート、ビス(2-ヒドロキシエチル)フタレート、2, 2-ビス[4-(ヒドロキシエトキシ)フェニル]プロパン等と併用しても差し支えない。ただし、これらを用いて得られるポリウレタンの全ウレタン結合のうち、0.1~50モル%が前記一般式(1)で示されるベンジル性水酸基とイソシアネート基が反応して得られるウレタン結合である必要がある。

【0015】本発明における高分子ポリオールと低分子ポリオールの比は、各々の分子量やポリウレタンの所望物性などにより種々変え得る。また、両者の合計水酸基数に対し、有機ポリイソシアネートのイソシアネート基数(NCO/OH)は0.80~1.25の範囲が望ましく、好ましくは0.95~1.15であることがより望ましい。この比が小さすぎると分岐構造が不充分となり弾性回復性が低下するため好ましくなく、大きすぎると熔融粘度が小さく、固化速度が遅く、また表面の接着性が大きくなり、生産性が低下するため好ましくない。

【0016】本発明において、低分子ポリオールとして多官能化合物を用いていることから、得られるポリウレタンはハードセグメント部が架橋された構造を持つことになる。一般的にポリウレタンは、ハードセグメントの水素結合による凝集力によってソフトセグメントを拘束し、ゴムの特性を発現するが、このハードセグメント

の凝集力として水素結合に、強固な化学結合による架橋が加われば、弾性回復性が向上する。

【0017】本発明のポリウレタンはウレタン結合による架橋点を有するが、この架橋点結合はベンジル性水酸基とイソシアネート基からなるウレタン結合により形成されている。従って、脂肪族水酸基とイソシアネート基からなる主鎖のウレタン結合に比べ、低温で解離することが可能である。この特性を利用することにより、弾性繊維の分野でこれまでの技術では不可能であった、熱セット率が高く、かつ、弾性回復性、特に熱セット工程通過後の弾性回復性が優れているという弾性繊維の開発が可能となる。

【0018】すなわち、本発明ポリウレタン及び、該ポリウレタン弾性繊維は、室温では架橋構造を有しているため、弾性回復性が優れている。また、熱セット温度を架橋点結合を形成するウレタン結合（ベンジルOH基とイソシアネート基）が解離する温度に設定してやれば、熱セット温度以上では、架橋が切断されるため、高い熱セット性を有することになる。さらに、再び室温まで冷却されると、架橋を再形成するため、熱セット工程通過後も弾性回復性は優れている。

【0019】本発明のポリウレタンは、全ウレタン結合のうち、0.1～50モル%が前記一般式(1)で示されるベンジル性水酸基とイソシアネート基が反応して得られるウレタン結合である。好ましくは0.1～30モル%であり、特に0.2～15モル%の範囲が望ましい。なお0.1モル%未満では、十分な弾性回復性が得られず、また50モル%を超えると、成形性が乏しくないので好ましくない。

【0020】

【発明の実施の形態】本発明ポリウレタンは、溶融法、溶液法など公知のウレタン化技術を用いて製造することができるが、コスト、作業環境などを考慮した場合、溶融法で製造することが好ましい。たとえば、高分子ポリオールと低分子ポリオールの化合物を約40～100℃に予熱した後、これらの混合物の合計水酸基数に対し有機ポリイソシアネートのイソシアネート基数が0.95～1.15となる割合の量の有機ポリイソシアネートを加え、短時間に強力にかき混ぜた後、約50～180℃、窒素下で放置することによりポリウレタンが得られる。また、ウレタンプレポリマーを経由してポリウレタンを得る方法を用いることもできる。なお、必要に応じて他のトリオールやトリイソシアネートなどの3官能成分を併用しても良い。

【0021】またポリウレタンの製造に当たっては、ポリウレタンの製造において通常使用されている、触媒、活性剤、消泡剤、滑剤、また紫外線吸収剤、黄変防止剤などの安定剤、顔料、帯電防止剤、表面処理剤、難燃剤、防霉剤、補強剤の任意の成分を必要に応じて使用することができる。

【0022】本発明のポリウレタンは、樹脂、成形物、フィルム、弾性繊維などに広範囲に利用できるが、なかでも弾性繊維とした場合に優れた弾性回復性、かつ、高い熱セット率を有する弾性繊維を得ることができる。また本発明の弾性繊維は溶融紡糸、乾式紡糸、湿式紡糸等の紡糸方法で生産することができるが、コスト、繊維の均質性等の観点から、溶融紡糸を行うことが望ましい。

【0023】本発明のポリウレタンの溶融紡糸に使用する紡糸装置や紡糸条件は、ポリウレタンの内容、目的とする繊維の太さ、重合法等により種々異なり得るが、通常、重合した直後の溶融したポリマーを押し出し式紡糸装置に供給し、紡糸温度180～240℃、紡糸速度1000m/分以下、特に600m/分以下で紡糸するのが好ましい。また、見かけドラフト率は50以上、好ましくは100以上とするのが良い。また、紡糸した糸条を巻き取り機によりボビンに巻き取る際の紡糸テンションは0.1g/d以下、好ましくは0.05g/d以下とする。

【0024】また、巻き取られた糸条を低湿下で、ハードセグメントのガラス転移温度付近で熱処理し、ハードセグメントとソフトセグメントの相分離を充分に進行させることが好ましい。これらの方法により、一般に、太さが約5～100デニール／フィラメントのポリウレタン弾性繊維を得ることができるが、本発明に用いられるポリウレタン弾性繊維は、デニールが15～100の範囲が適当であり、好ましくは40～80である。これらの弾性繊維は、カバリング糸や裸糸の状態で使用される。

【0025】

【実施例】次に本発明を実施例を用いて具体的に説明するが、本発明はこれらによって限定されるものではない。また、実施例中の部は重量部を表す。さらに下記の例において、弾性回復率、熱セット率は下記の方法により測定した。

【0026】《評価試料の作成》：ポリウレタンポリマーをヒートプレス機により215℃でフィルム化した。熱処理を施す場合は、窒素下、100℃で16時間実施した。

《弾性回復率の測定》：試料（厚さ約0.1mmのフィルム）を300%伸長後、リラックスする際の150%伸長時の応力を測定し、1回目の150%伸長時の応力に対する割合を次式から求めた。

弾性回復率(%) = (リラックス時の150%伸長時の応力 / 1回目の150%伸長時の応力) × 100

また、熱セット工程後の弾性回復性の測定として、フィルムを下記記載の熱セット率測定と同様の処理（100%伸長下、熱処理）を行い、そのフィルムの弾性回復率を上記と同様に測定した。

《熱セット率の測定》：試料（厚さ約0.1mmのフィルム）を100%伸長下、ある一定温度（乾熱）で1分

間加熱し、冷却後リラックスした時の試料長を測定し、次式より熱セット率を求めた。

熱セット率(%) = { (加熱後の長さ - 試料長) / 試料長 } × 100

【0027】実施例1

両末端に水酸基を持つ数平均分子量1950のポリブチレンアジベート(PBAと略す)97.50部、1,4-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)ベンゼン(BHEBと略す)8.91部、2-[[(4-ヒドロキシメチル)ベンジル]オキシ]-1,3-プロパンジオール(HPDと略す)1.06部、ジフェニルメタンジイソシアネート(MDIと略す)25.63部を室温、窒素下で約1分間激しく攪拌した後、テフロンバットに移し、窒素気流下200℃で30分重合した。ヒートプレス機で熔融成形したフィルムを測定に供した。

【0028】実施例2

両末端に水酸基を持つ数平均分子量1950のPBA97.50部、BHEB9.80部、HPD0.11部、MDI25.07部を室温、窒素下で約1分間激しく攪拌した後、テフロンバットに移し、窒素気流下200℃で30分重合した。ヒートプレス機で熔融成形したフィルムを測定に供した。

【0029】実施例3

両末端に水酸基を持つ数平均分子量1950のPBA97.50部、BHEB4.95部、HPD5.30部、MDI28.13部を室温、窒素下で約1分間激しく攪拌した後、テフロンバットに移し、窒素気流下200℃で30分重合した。ヒートプレス機で熔融成形したフィルムを測定に供した。

【0030】比較例1

両末端に水酸基を持つ数平均分子量1950のPBA97.50部、BHEB9.90部、MDI25.00部を室温、窒素下で約1分間激しく攪拌した後、テフロンバットに移し、窒素気流下200℃で30分重合した。ヒートプレス機で熔融成形したフィルムを測定に供した。

【0031】実施例4

両末端に水酸基を持つ数平均分子量1950のPBA58.50部、1,4-ブタンジオール(BDと略す)4.05部、HPD1.06部、MDI20.63部を室温、窒素下で約1分間激しく攪拌した後、テフロンバットに移し、窒素気流下200℃で30分重合した。ヒートプレス機で熔融成形したフィルムを測定に供した。

【0032】比較例2

両末端に水酸基を持つ数平均分子量1950のPBA58.50部、BD4.50部、MDI20.00部を室温、窒素下で約1分間激しく攪拌した後、テフロンバットに移し、窒素気流下200℃で30分重合した。ヒートプレス機で熔融成形したフィルムを測定に供した。

【0033】実施例5

両末端に水酸基を持つ数平均分子量1950のPBA58.50部、2,2-ビス[4-(ヒドロキシエトキシ)フェニル]プロパン(BPPと略す)14.22部、MDI15.00部を100℃、60分窒素下で攪拌して、反応させた。NCOがほぼ100%反応していることを確認後、HPD1.06部、ヘキサメチレンジイソシアネート(HDIと略す)3.78部の順に添加して室温、窒素下で約1分間激しく攪拌した後、テフロンバットに移し、窒素気流下200℃で30分重合した。ヒートプレス機で熔融成形したフィルムを測定に供した。

【0034】実施例6

両末端に水酸基を持つ数平均分子量1950のPBA58.50部、BPP14.22部、MDI15.00部を100℃、60分窒素下で攪拌して、反応させた。NCOがほぼ100%反応していることを確認後、N,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)-4-アミノベンジルアルコール(BABと略す)1.06部、HDI3.78部の順に添加して室温、窒素下で約1分間激しく攪拌した後、テフロンバットに移し、窒素気流下200℃で30分重合した。ヒートプレス機で熔融成形したフィルムを測定に供した。

30 【0035】比較例3

両末端に水酸基を持つ数平均分子量1950のPBA58.50部、BPP15.80部、MDI15.00部を100℃、60分窒素下で攪拌して、反応させた。NCOがほぼ100%反応していることを確認後、HDI3.36部を添加して室温、窒素下で約1分間激しく攪拌した後、テフロンバットに移し、窒素気流下200℃で30分重合した。ヒートプレス機で熔融成形したフィルムを測定に供した。

【0036】参考例1

40 前記実施例1~6および比較例1~3で得られたポリウレタンの各々の測定結果を表1および2に示す。

【0037】

【表1】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	実施例 4	比較例 2
高分子ポリオール*	PBA (50)	PBA (50)	PBA (50)	PBA (50)	PBA (30)	PBA (30)
低分子ポリオール*	BHEB/HPD (45/5)	BHEB/HPD (49.5/0.5)	BHEB/HPD (25/25)	BHEB (50)	BD/HPD (45/5)	BD (50)
ポリイソシアネート*	MDI (102.5)	MDI (100.3)	MDI (112.5)	MDI (100)	MDI (82.5)	MDI (80)
架橋点ウレタン結合種／量(%)*	ベンジルOH+ 芳香族NCO / 2.4	ベンジルOH+ 芳香族NCO / 0.2	ベンジルOH+ 芳香族NCO / 10.2	なし / 0	ベンジルOH+ 芳香族NCO / 3.0	なし / 0
弾性回復率(%) 熱セット前 熱セット後 (150℃)	22 17	19 15	27 24	14 4	18 15	12 2
熱セット率(%) 120℃ 130℃ 140℃ 150℃	10 19 57 91	12 24 61 93	9 16 55 89	38 62 81 95	14 23 62 93	42 66 87 97

【0038】

【表2】

	実施例 5	実施例 6	比較例 3
高分子ポリオール*	PBA (30)	PBA (30)	PBA (30)
低分子ポリオール*	BPP/HPD (45/5)	BPP/BAB (45/5)	BPP (50)
ポリイソシアネート*	MDI/HD1 (60/22.5)	MDI/HD1 (60/22.5)	MDI/HD1 (60/20)
架橋点ウレタン結合種／量(%)*	ベンジルOH+ 脂肪族NCO / 3.0	ベンジルOH+ 脂肪族NCO / 3.0	なし / 0
弾性回復率(%) 熱セット前 熱セット後 (170℃)	61 54	59 51	44 13
熱セット率(%) 140℃ 150℃ 160℃ 170℃	16 23 57 88	16 25 61 90	47 69 84 94

括弧内はポリウレタン中の相対モル%

* 全ウレタン結合のうち、ベンジル性水酸基とイソシアネート基からなるウレタン結合の割合。

【0039】実施例7、比較例4

実施例1および比較例1で得られたポリウレタンをそれぞれ溶融紡糸し、40デニール／4フィラメントの弾性

糸を得た。その糸を100℃で16時間処理したものの熱セット性、弾性回復性を測定した。熱セット性、弾性回復性の測定はフィルムでの測定法に準じて行った。それらの結果を表3に示す。

【0040】

【表3】

	実施例 7	比較例 4
弾性回復率(%) 熱セット前 熱セット後 (170℃)	20 17	12 4
熱セット率(%) 120℃ 130℃ 140℃ 150℃	8 16 55 89	35 60 79 92

【0041】

40 【発明の効果】表1より明らかのように、本発明ポリウレタンは弾性回復率が高く、特に熱セット工程に相当する熱処理後の弾性回復率が優れていることが判る。また、一般的に熱セット率が高いと言われているポリウレタンを比較例とすると、本発明のポリウレタンは、ある温度以上では、具体的には架橋部のウレタン結合がベンジル性OHと芳香族性NCOの場合、150℃以上で、架橋部のウレタン結合がベンジル性OHと脂肪族性NCOの場合、170℃以上で、熱セット率が比較例と同程度に高い。また表2からも同様のことが判る。従って、本発明によれば、高分子ポリオール、有機ポリイソシ

11

12

アネート、及び低分子ポリオールとからなる架橋構造を有するポリウレタンであって、かつ、該ポリウレタン中のウレタン結合のうち、0.1～50モル%がベンジル性水酸基とイソシアネート基とが反応して得られるウレ

タン結合であれば、熱セット性の高い特性と、弾性回復性に優れる特性を両立するポリウレタン及びポリウレタン弾性繊維を得ることができ、産業界に寄与すること大である。